

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 195 20 103 A 1

⑯ Aktenzeichen: 195 20 103.5  
⑯ Anmeldetag: 1. 6. 95  
⑯ Offenlegungstag: 5. 12. 96

⑯ Int. Cl. 6:

C 07 C 33/05

C 07 C 33/03

C 07 C 45/72

C 07 C 29/141

A 61 K 7/00

A 61 K 7/46

B 01 J 27/12

// B 01 J 21/04, 23/80,  
31/04

DE 195 20 103 A 1

⑯ Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Markert, Thomas, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;  
Porrmann, Volker, 40723 Hilden, DE

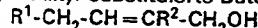
⑯ Entgegenhaltungen:

DE	42 42 466 A1
DD	2 45 658 A1
US	25 49 416

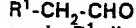
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung von Alkyl-substituierten Butenolen

⑯ Alkyl-substituierte Butenole der allgemeinen Formel (I)



worin  $R^1$  eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen ist, die gegebenenfalls durch einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest substituiert sein kann - mit der Maßgabe, daß dieser Substituent maximal 12 C-Atome aufweist - und  $R^2$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, lassen sich in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit durch Umsetzung von Aldehyden der Formel (II)



worin  $R^1$  dieselbe Bedeutung hat wie in Formel (I), mit den entsprechenden niedrigen Aldehyden und anschließende Reduktion der dabei erhaltenen ungesättigten Aldehyde, herstellen, wenn man

- die Aldolkondensation in einem inerten organischen Lösungsmittel durchführt und
- die Reduktion des ungesättigten Aldehyds in Gegenwart eines gegebenenfalls calcinierten Kupfer-Zink-Kontaktes durchführt.

DE 195 20 103 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10.98 602 049/249

7/30

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl-substituierten Butenolen durch Reduktion der entsprechenden Aldehyd-Vorstufe in Gegenwart von Kupfer-Zink-Kontakten.

## Stand der Technik

10 Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Aus parfümistischer Sicht besonders geschätzt und wertvoll ist das Sandelholzöl. Es wird durch Wasserdampfdestillation aus dem Kernholz des Sandelbaumes gewonnen, eines tropischen Halbparasiten, der in Indien und Malaysia vorkommt. Kernholz erscheint nach etwa zehn Jahren und beginnt erst bei zwanzigjährigen Bäumen, sich rascher auszubilden. Voll ausgewachsene Bäume werden im Alter von 30 bis 60 Jahren ausgerodet, da die Wurzeln besonders reich an wohlriechendem Kernholz sind [vergl. E.T. Morris, Dragoco Report 1983 (30), 40]. Es ist daher verständlich, daß die Riechstoff-Forschung ständig bemüht ist, geeignete Substitute für natürliches Sandelholzöl zu entwickeln.

15 Die Schwerpunkte bei der Entwicklung geeigneter Substitute für natürliches Sandelholzöl hat R.E. Naipawer in einem Review skizziert [in: B.M.Lawrence, B.D. Mookherjee, B.J. Willis (Hrsg.): "Flavors and Fragrances: A World Perspective"; Elsevier Publishers, Amsterdam 1988]. In diesem Review ist unter anderem dargestellt, daß seit Mitte der 70er Jahre Campholenylderivate eine wichtige Rolle unter den synthetisch hergestellten Riechstoffen mit Sandelduft darstellen. Eine wesentliche Rolle bei diesem Zugang zu synthetischen Sandelriechstoffen hat dabei die Tatsache gespielt, daß Campholenaldehyd, der den referierten Verbindungen zugrundeliegende 20 Synthesebaustein, leicht aus alpha-Pinen zugänglich ist.

25 2-Alkyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)-but-2-en-1-ole, fortan als Sandole bezeichnet, sind begehrte, Riechstoffe mit ausgeprägtem Sandelduft.

30  $\text{Cy}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}_2\text{OH}$  (A)

35  $\text{Cy} = 4\text{-}(2,2,3\text{-Trimethylcyclopent-3-enyl})\text{-rest}$

40  $\text{R} = \text{H oder C}_{1-6}\text{-Alky}$

45 JP-A2-55/036423 (zitiert nach Chem. Abstr. 93/094886p) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Sandelols. Demnach wird alpha-Campholenaldehyd (B) in Gegenwart von Natriumhydroxid als basischem Katalysator mit Propionaldehyd ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ) umgesetzt.

50  $\text{Cy}-\text{CH}_2\text{-CHO}$  (B)

55  $\text{Cy} = 4\text{-}(2,2,3\text{-Trimethylcyclopent-3-enyl})\text{-rest}$

60 Der bei dieser gemischten Aldolkondensation entstehende ungesättigte Aldehyd (C) wurde in einer Ausbeute von 73,5% isoliert.

65  $\text{Cy}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$  (C)

70  $\text{Cy} = 4\text{-}(2,2,3\text{-Trimethylcyclopent-3-enyl})\text{-rest}$

In einem weiteren Schritt wurde schließlich dieser ungesättigte Aldehyd (C) mit  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$  zum entspre-

chenden Sandelol (A) reduziert. Die dabei erzielte Ausbeute wird mit 85% angegeben.

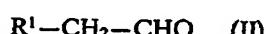
#### Beschreibung der Erfindung

Das aus JP-A2-55/036423 bekannte Verfahren zur Herstellung des Sandelols (A) [mit R CH<sub>3</sub>] vermag jedoch im Hinblick auf Ausbeute und Wirtschaftlichkeit nicht vollständig zu befriedigen. Es bestand daher Bedarf nach einem verbesserten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (A) sowie analoger Verbindungen, bei denen der Rest "Cy" durch einen anderen gesättigten oder olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Cycloalkylrest ersetzt ist. 5

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Alkyl-substituierte Butenole der allgemeinen Formel (I), 10



worin R<sup>1</sup> eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen ist, die gegebenenfalls durch einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest substituiert sein kann — mit der Maßgabe, daß dieser Substituent maximal 12 C-Atome aufweist — und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, in hohen Ausbeuten herstellen lassen, wenn man die Aldolkondensation von Aldehyden der Formel (II) 15



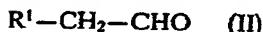
20

worin R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat wie in Formel (I), und dem entsprechenden niedrigen Aldehyd in einem inerten organischen Lösungsmittel durchführt und die dabei erhaltenen ungesättigten Aldehyde in Gegenwart eines gegebenenfalls calcinierten Kupfer-Zink-Kontaktes reduziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl-substituierten 25 Butenolen der allgemeinen Formel (I),



worin R<sup>1</sup> eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen ist, die gegebenenfalls durch einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest substituiert sein kann — mit der Maßgabe, daß dieser Substituent maximal 12 C-Atome aufweist — und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, durch Umsetzung von Aldehyden der Formel (II) 30



35

worin R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat wie in Formel (I), mit den entsprechenden niedrigen Aldehyden und anschließende Reduktion der dabei erhaltenen ungesättigten Aldehyde, wobei man die Aldolkondensation in einem inerten organischen Lösungsmittel durchführt und die Reduktion der ungesättigten Aldehyde in Gegenwart eines gegebenenfalls calcinierten Kupfer-Zink-Kontaktes durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem herkömmlichen Stand der Technik den Vorteil, daß Zwischen- und Wertprodukte in hoher Reinheit und in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Als inerte organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere unpolare, die mit Wasser ein Azeotrop bilden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Toluol, Xylool, Benzol, Cyclohexan und Methylcyclohexan.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung setzt man zur Katalyse der Aldolkondensation Ammoniumsalze einer organischen Säure ein. 45

Propionaldehyd wird vorzugsweise in 2,5- bis 10-molarem Überschuß — bezogen auf den Aldehyd (II) — eingesetzt. Insbesondere setzt man Propionaldehyd in 2,5 bis 3,5-molarem Überschuß ein.

Wie bereits gesagt, wird im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens die Aldolkondensation vorzugsweise in Gegenwart eines Ammoniumsalzes einer organischen Säure durchgeführt. Die Art der Säure ist dabei an sich nicht kritisch. Ebenso wenig spielt es eine Rolle ob das Ammoniumsalz als solches eingesetzt wird oder ob es während der Reaktion — etwa aus einem Amin und einer organischen Säure — in situ gebildet wird. Beispiele für geeignete Ammoniumsalze sind: Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Piperidinyacetat, Pyrrolidiniumacetat, Ammoniumacetat, Dimethylammoniumpyridinyacetat, Morphinacetat, Lewatit 11600 (mit Essigsäure aktiviert), Piperidinylformiat, N,N-Tetraacetylethylendiamin, N,N-Diacetylethylendiamin, Dibutylammoniumacetat und Piperidinypropionat. Die Konzentration des Katalysators liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 20 Mol-%, insbesondere 0,5 bis 10 Mol-% — bezogen auf den eingesetzten Aldehyd (II). 50

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R<sup>1</sup> in der allgemeinen Formel (I) einen 4-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-Rest.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen von 20 bis 150°C durchgeführt werden. Dabei ist es besonders bevorzugt, eine Reaktionstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C einzustellen. 60

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Kupfer-Zink-Kontakte sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie werden gemäß DE-A-42 42 466 hergestellt, indem man wässrige Lösungen mit einem Gehalt an wasserlöslichen Kupfer-(II)- und Zink-(II)-Salze mit Alkalicarbonatverbindungen bis zu einem pH-Wert 6 bis 10 versetzt, den entstandenen Niederschlag abtrennt und trocknet, den getrockneten Katalysator bei Temperaturen von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 1 bis 60 Minuten calciniert und anschließend den calcinierten Katalysator in stückige Form bringt. Im Hinblick auf weitere Einzelheiten der Herstellung der Kupfer-Zink-Kontakte sei ausdrücklich auf Seite 3, Zeilen 13 bis 34 der genannten DE-A-42 42 466 verwiesen. 65

# DE 195 20 103 A

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

## Beispiele

5

### 1. Verwendete Substanzen

#### 1.1. für die Aldolkondensation

alpha-Campholenaldehyd: 85%ig (Fa. Glidco)

10 Propionaldehyd: 98%ig (Fa. Riedel-de Haen).

KF auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 240 g basisches Aluminiumoxid wurden in 320 g einer 50%igen wäßrigen Kaliumfluorid-Lösung suspendiert und anschließend am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingeengt. Danach wurde der Katalysator noch 4 Stunden bei 130°C und 50 mbar getrocknet.

15

#### 1.2. für die Reduktion des ungesättigten Aldehyds

Natriumboranat: (Fa. Janssen).

Kupfer-Zink-Katalysator: Der verwendete Kupfer-Zink-Katalysator wurde gemäß Beispiel A) der DE-A-42 42 466 unter Verwendung von Kupfer-(II)-Nitratatrihydrat, Zink-(II)-Nitrathexahydrat und Natriumcarbonat hergestellt.

## 2. Durchführung der Reaktionen

### 2.1. Aldolkondensation

25

#### Beispiel 1

Eingesetzte Mengen:

3,04 kg (20 mol) alpha-Campholenaldehyd

30 4,64 kg (80 mol) Propionaldehyd

400 g basisches Aluminiumoxid mit 40% Kaliumfluorid beladen.

Reaktion:

In einem 10-l-Glasreaktor wurden 1,5 kg eines Gemisches (Molverhältnis 1 : 4) Campholenaldehyd und Propionaldehyd vorgelegt. Unter Stickstoff (5 l/h), kräftigem Rühren und Kühlung wurden 400 g KF auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  portionsweise zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisch zwischen 40 und 50°C gehalten wurde. Anschließend wurden die restlichen 6,2 kg der Aldehydmischung kontinuierlich unter starkem Rühren und Stickstoff mit einer Dosierrate von 2 Liter pro Stunde zudosiert. Die Reaktion verlief exotherm und wurde durch Kühlen auf 40°C gehalten. Nach der Zugabe wurde der Ansatz bei 50°C über Nacht gerührt. Der Campholenaldehyd war danach vollständig abreagiert.

Aufarbeitung:

Der Ansatz wurde zur Abtrennung des Katalysators in eine 2-4-Drucknutsche gepumpt und unter 5 bar Stickstoff filtriert. Der Filterkuchen wurden kurz mit 0,5 l Isopropanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde wieder in den Reaktor überführt und bei Atmosphärendruck ca. 270 g organische Phase und 22 g Wasserphase bei Sumpftemperaturen bis zu 150°C abdestilliert. Der im Reaktionsgefäß verbleibende Rückstand von 5,1 kg wurde zweimal mit je 2 l gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen. Der danach verbleibende Rückstand von 5 kg wurde als Rohprodukt weiter verarbeitet (der Gehalt an 2-Methyl-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)-but-2-en-1-al wurde gaschromatographisch zu 43% bestimmt).

50

#### Beispiel 2

Eingesetzte Mengen:

3,04 kg (20 mol) alpha-Campholenaldehyd

2,9 kg (50 mol) Propionaldehyd

55 170 + 85 g (3 mol) Piperidin

120 + 60 g (3 mol) Eisessig

2 kg Toluol

Reaktion:

In einem 10-l-Glasreaktor wurden 3,04 kg Campholenaldehyd und 2 kg Toluol vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 2,9 kg Propionaldehyd, 170 g Piperidin und 120 g Eisessig hinzugefügt. Danach wurde das Gemisch an einem Wasserabscheider vier Stunden unter Rückfluß erhitzt und dabei 680 ml Reaktionswasser ausgekreist. Die gaschromatographische Analyse einer Probe des Reaktionsgemischs ergab einen Anteil von 15% an nicht umgesetztem Edukt. Daher wurden weitere 85 g Piperidin und 60 g Eisessig zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Erhitzen zum Rückfluß waren weitere 120 g Wasser ausgekreist und das Edukt vollständig umgesetzt.

Aufarbeitung:

Nach Abdestillieren von 1,9 kg Toluol aus dem Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 2 l Wasser gewaschen. Die organische Phase von 6,24 kg wurde an einer 30 cm Füllkörperkolonne destilliert (Siedepunkt 88 – 102°C/0,1

mbar), wobei 3,27 kg eines gelblich gefärbten Produktes (gaschromatographisch bestimmte Reinheit: 85%) erhalten wurden (85% der Theorie).

## 2.2. Reduktion

### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

5

Eingesetzte Mengen:

40,0 kg Rohprodukt der Aldolkondensation

10

40,0 kg Ethanol (technische Ware)

2,8 kg Cu-Zn-Katalysator.

15

Das Rohprodukt der Aldolkondensation, Ethanol und der Cu-Zn-Katalysator wurden in einem 250 l Stahlautoklaven mit Begasungsührer vorgelegt und 5 mal mit Stickstoff inertisiert. Unter starkem Röhren wurde Wasserstoff zunächst bis 10 bar aufgedrückt. Anschließend wurde Innentemperatur auf 160°C gesteigert und 6 Stunden bei dieser Temperatur und maximal 40 bar Wasserstoffdruck hydriert. Bis zur Druckkonstanz wurde mehrmals Wasserstoff nachdosiert, und über Gaschromatographie wurden die Produktgehalte bestimmt. Nachdem vollständiger Umsatz erreicht war, wurde abgekühlt und entspannt.

15

Aufarbeitung:

Nach einer weiteren analytischen Kontrolle wurde das Produkt unter Stickstoff im Seitz-Modulfilter filtriert. Der Katalysator (Filtrerkuchen) wurde mit Ethanol nachgespült und die Spülflotte mit dem Filtrat vereinigt. Nach Beendigung der Spülung mit Ethanol wurde der Katalysator aus Sicherheitsgründen mit Wasser befeuchtet und für Recycling-Zwecke aufbewahrt. Das Rohprodukt wurde in einem geeigneten Kessel destillativ bei Normaldruck von Ethanol befreit, danach erst konnte ohne Schäumen bei 50 mbar weiteres Ethanol entfernt werden. Anschließend wurde das Produkt im Strahlervakuum über Kopf abgezogen. Es wurden mehrere Fraktionen getrennt aufgefangen, die anschließend olfaktorisch geprüft wurden. Es wurden 32,5 kg geruchlich einwandfreies Produkt (ca. 81% der Theorie) erhalten.

20

25

### Beispiel 4 (zum Vergleich)

30

Eingesetzte Mengen:

5 kg (11 mol) Rohprodukt der Aldolkondensation

35

378 g (10 mol) Natriumboranat

3 l Isopropanol.

Reaktion:

3 l Isopropanol wurden in einem 10-l-Reaktor gefüllt und unter Röhren das Natriumboranat zudosiert. Anschließend wurden 5 kg Rohprodukt der Aldol-Kondensation kontinuierlich zu der kräftig gerührten Mischung dosiert. Wegen des Temperaturanstiegs (exotherme Reaktion) wurde anfangs langsam und gegen Ende der Zugabe schneller dosiert. Die Innentemperatur wurde durch externe Kühlung unterhalb von 60°C gehalten. Nach Zugabe des Natriumboranats wurde unter Kochen am Rückfluß (Heiztemperatur 150°C) 3 Stunden nachgeführt.

35

40

Aufarbeitung:

Das Isopropanol wurde bei 20 mbar abdestilliert und zu dem auf Raumtemperatur gekühlten Rückstand wurden 2 l gesättigte, eiskalte Natriumsulfatlösung gegeben. Nach Durchmischen und Absetzen lassen wurde die Wasphasen abgelassen und das Auswaschen noch einmal wiederholt. Es wurde einmal mit 3 l 10%iger Natronlauge und zweimal mit Wasser nachgewaschen. Der pH-Wert des Waschwassers betrug 7–9. Das Endprodukt (4780 g) wurde nach Abdestillieren von 800 g niedrig siedenden Substanzen durch Kurzweg-Destillation (KDL 1 der Firma Leybold-Heraeus) im Hochvakuum bei einer Ölttemperatur von ca. 165°C/1 mbar vorgereinigt. Die Destillationsfraktionen von 760 g und 2200 g wurden an einer Drehbandkolonne (Fa. Normag) fraktioniert (Siedepunkt: 90–93°C/0,05 mbar). Dabei wurden 1125 g geruchlich akzeptables Produkt (34% der Theorie) erhalten.

45

50

## Patentansprüche

### 1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl-substituierten Butenolen der allgemeinen Formel (I)



55

worin  $R^1$  eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen ist, die gegebenenfalls durch einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest substituiert sein kann – mit der Maßgabe, daß dieser Substituent maximal 12 C-Atome aufweist – und  $R^2$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, durch Umsetzung von Aldehyden der Formel (II)

60



65

worin  $R^1$  dieselbe Bedeutung hat wie in Formel (I), mit den entsprechenden niedrigen Aldehyden und anschließende Reduktion der dabei erhaltenen ungesättigten Aldehyde, dadurch gekennzeichnet, daß man

- i) die Aldolkondensation in einem inerten organischen Lösungsmittel durchführt und
- ii) die Reduktion der ungesättigten Aldehyde in Gegenwart eines gegebenenfalls calcinierten Kupfer-Zink-Kontaktes durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Aldolkondensation in einem unpolaren organischen Lösungsmittel durchführt, das mit Wasser ein Azeotrop bildet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die Aldolkondensation in Gegenwart eines Ammoniumsalzes einer organischen Säure als Katalysator durchführt.

5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R<sup>2</sup> in der Formel (I) eine Methylgruppe bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man in Schritt i) Propionaldehyd in 2,5- bis 10-molarem Überschuß — bezogen auf den Aldehyd (II) — einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei R<sup>1</sup> einen 4-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-rest bedeutet.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man in Schritt i) ein organisches Lösungsmittel einsetzt, das ausgewählt ist aus der Gruppe Toluol, Xylool, Benzol, Cyclohexan und Methylcyclohexan.

8. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Alkyl-substituierten Butenole der Formel (I), worin R<sup>1</sup> eine gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen ist, die gegebenenfalls durch einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest substituiert sein kann — mit der Maßgabe, daß dieser Substituent maximal 12 C-Atome aufweist — und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, als Riechstoffe.

15 9. Verwendung nach Anspruch 8 in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65